

Создание магнитоуправляемого реагента на основе поливалентного иода, привитого на карбонизированных наночастицах железа Fe@C

Сургутская Н.С.,^а Постников П.С.,^а Трусова М.Е.,^а Юсубов М.С.^б

^а Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, просп. Ленина, 30 E-mail: postnikov@tpu.ru

^б Сибирский государственный медицинский университет, 634050, Томск, Московский тракт, 2

Впервые получено соединение поливалентного иода, ковалентно привитого к поверхности магнитоуправляемых наночастиц железа, покрытых углеродной оболочкой, за счет протекания спонтанной реакции между поверхностью наночастиц металлов и арилдиазоний тозилатами.

Введение

Низкая токсичность и высокая реакционная способность соединений поливалентного иода привлекла огромное внимание исследователей в новом тысячелетии. Уникальные способности соединений поливалентного иода описываются в работах V.V. Zhdankina^{1,2}. Наиболее важной задачей на сегодняшний день является поиск регенерируемых и легко извлекаемых реагентов на основе соединений поливалентного иода. Это связано в первую очередь с трудностью извлечения иодбензола из реакционной массы, который образуется после взаимодействия соединений поливалентного иода с органическими веществами.

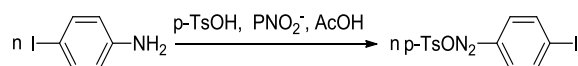
В качестве таких реагентов могут быть использованы реагенты поливалентного иода на полимерной подложке³. Применение таких реагентов имеет ряд недостатков: они являются дорогостоящими и быстро разрушаются за счет многократного окисления.

Ранее на нашей кафедре был разработан способ ковалентной прививки ароматических групп к углеродным оболочкам металлических наночастиц⁴. Этот метод лег в основу наших исследований.

Результаты и обсуждение

Цель исследования: получение поливалентного иода на поверхности магнитоуправляемых наночастицах металлов, покрытых углеродной оболочкой.

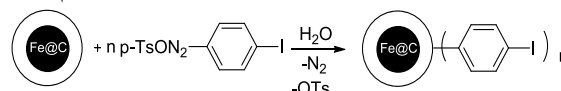
Первым этапом мы синтезировали п-иодбензолдиазоний тозилат из п-иоданилина по схеме:



Реакцию проводили по методике разработанной в нашей лаборатории⁵. Реакция диазотирования протекала в растворе ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре, продукт высаживали диэтиловым эфиром. Выход продукта составил 93%, температура плавления 124-126 °С. Структуру

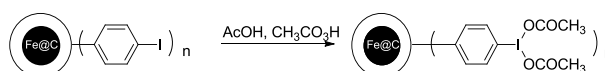
продукта подтверждали методом ИК-спектроскопии и ЯМР ¹H и ¹³C.

Далее проводилась ковалентная прививка п-иодарилдиазоний тозилата к поверхности карбонизированных магнитных наночастиц железа по общей схеме:



В качестве подложки использовались магнитоуправляемые наночастицы железа, капсулированные в углерод. Мы выбрали магнитоуправляемые наночастицы в качестве подложки, потому что полученный окислитель (с привитым на поверхности фенилиодозоацетат) будет легко извлекаться из реакционной массы после реакции окисления при помощи магнита. К приготовленной суспензии наночастиц приливали водный раствор ранее синтезированного п-иодбензолдиазоний тозилата, после чего происходило активное выделение азота, которое свидетельствует о распаде соли диазония. Модифицированные наночастицы отделяли методом магнитной сепарации. Для удаления примесей полученные наночастицы промывали последовательно дистиллированной водой, этанолом и ацетоном и высушивали на воздухе. Полученные наночастицы исследовали методом ИК-спектроскопии, которая показала присутствие характеристических полос колебаний связей бензольных колец и связи -C-I в области 650-1100 см⁻¹.

Последним этапом проводили окисление иодбензола ковалентно привязанного к поверхности наночастиц надуксусной кислотой по схеме:



Загрузка исходных компонентов проводилась при охлаждении суспензии до 0 °С, а после вели реакцию при комнатной температуре. Для удаления примесей модифицированные наночастицы последовательно

промывали дистиллированной водой, этанолом и ацетоном. Модифицированные наночастицы исследовали методом ИК-спектроскопии, которая показала присутствие функциональных групп (СО) и характеристические полосы связей бензольных колец в области 650-1100 см^{-1} и $-\text{COO}-$ в области 1300-1420 см^{-1} и 1550-1610 см^{-1} , $-\text{C-I}$ в области 1000 см^{-1} .

По работе можно сделать следующие выводы:

Впервые получен п-йодфенилдиазоний тозилат; впервые ковалентно привит йодбензол к углеродному оболочке металлических наночастиц с использованием п-йодарилдиазоний тозилат;

Впервые окислен йодбензол на поверхности наночастиц до поливалентного иода.

Экспериментальная часть

Методика получения п-йодбензолдиазоний тозилата. В стаканчик поместили 2,85г (15ммоль) п-толуолсульфокислоты разбавляли 15 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали до полного растворения п-толуолсульфокислоты. К полученному раствору одновременно добавляли 5,64г (5ммоль) анионита и 1,1г (5ммоль) п-йоданилина. Реакционную массу перемешивали до полного исчезновения п-йоданилина. Контроль реакции производили нафтолом. По окончании реакции реакцию смесь отфильтровывали от анионита. К отфильтрованному раствору приливали диэтиловый эфир. Выпавший осадок отфильтровывали на водоструйном насосе, далее высушивали на воздухе. Получили порошок белого цвета. Выход 60 %, $T_{\text{пл.}}=124-126\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{разл.}}=115.22\text{ }^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), м.д. 2.29 (с, 3H, CH_3), 7.10 (д, 2H, CHAr , $J=6\text{ Гц}$), 7.46 (д, 2H, CHAr , $J=6\text{ Гц}$), 8.34 (м, 4H, CHAr). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) м.д. 20.86, 113.60, 115.12, 125.48, 128.17, 132.91, 137.87, 140.19, 145.31. Спектр ИК (KBr): 2290.7 см^{-1} ($\text{N}\equiv\text{N}$).

Методика получения йодбензола ковалентно привязанного к поверхности наночастиц. Смесь 0,02г наночастиц Fe@C в 5мл воды подвергли

ультразвуковому облучению с частотой 22,2 кГц в течение нескольких секунд. К диспергированной смеси добавляли раствор 0,03г п-йодбензолдиазоний тозилата в 6 мл дистиллированной воды. Реакционную массу перемешивали до прекращения выделения пузырьков азота. Модифицированные наночастицы отделяли при помощи магнита и многократно промывали дистиллированной водой, этанолом и ацетоном. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 788, 818, 960, 999, 1043, 1110, 1478.

Методика получения фенилиодозоацетата ковалентно привязанного к поверхности наночастиц. 0,012 ммоль модифицированных йодбензолом наночастиц диспергировали в 7 мл ледяной уксусной кислоты и, при охлаждении до 0°C , медленно приливали 1мл надуксусной кислоты при интенсивном перемешивании. По окончании загрузки надуксусной кислоты убирали охлаждение и вели реакцию при 30°C . Реакционную смесь оставляли на ночь при комнатной температуре на воздухе.

Модифицированные фенилиодозоацетатом наночастицы отделяли при помощи магнита и промывали дистиллированной водой, этиловым спиртом и ацетонитриллом. Выход Fe@C-ФИА 87 %. ИК-спектр (кристалл ZnSe, отражение) см^{-1} : 1003,1; 1115,5; 1194,7; 1343,5; 1429,0; 1528,2; 1708,1; 1788,2.

Библиографический список

- 1 Zhdankin V.V., Stang P.J. // Tetrahedron 1998 T. 57. С. 10927-10966.
- 2 Zhdankin V.V., Stang P.J. // Chemical Review. 2008 T. 108. С. 5299-5358.
- 3 Togo H., Sakuratani K. // Synlett, 2002, T. 12. 1966-1975.
- 4 1975.П.С. Постников, М.Е. Трусова, Т.А. Федущак, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, В.Д. // Российские нанотехнологии 2010, Т. 5, 15-16
- 5 Filimonov V.D., Trusova M.E. Postnikov P.S. et. al. // Organic Letters – 2008. Т. 10, №18. С. 3961-3964;